

II-442 埋立廃棄物層における重金属の挙動に関する研究

— pH, Cl⁻, CO₃²⁻ のカドミウム溶存量に及ぼす影響について —

北海道大学 工学部 学員 土手 裕
 北海道大学 工学部 正員 田中信寿 正員 神山桂一

1 はじめに 一般廃棄物の最終処分場には、相当量の重金属が投入されていると推定されるが、廃棄物層中の重金属の挙動については明らかにされていない。そこで埋立層内での重金属の挙動を明らかにするために、まず化学反応に注目して重金属をカドミウムに絞り、カドミウムと反応する埋立地内汚水中の主な化学種としてOH⁻, Cl⁻, CO₃²⁻ を考えて平衡定数を求め、埋立地内汚水中に溶存可能な全カドミウム(溶存全カドミウム)濃度を表現する式を示した。

2 溶存全カドミウム濃度を表現する式 全体の反応スキームをFig.1に示す。Cd²⁺は4配位の金属なので4つまでの配位子をとりうる

がCd-CO₃錯体の場合、CO₃²⁻がOH⁻, Cl⁻に比べて大きく、2以上の配位は難しいと思われるのでCd-CO₃錯体については[CdCO₃]のみを考える。化学種Mの活量をa(M)、実濃度を[M]と表しCd-OH-Cl錯体の平衡定数を一般に Gross constantと呼ばれるβを用いて、

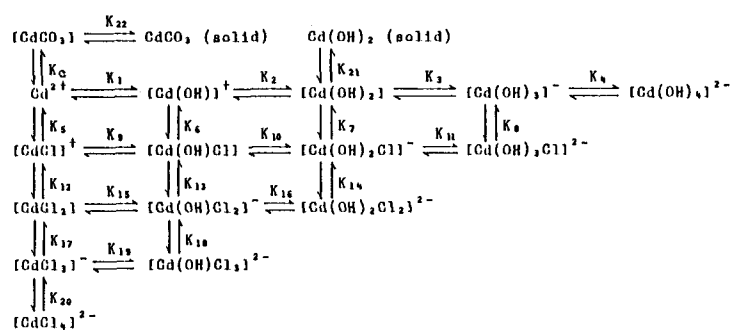


Fig.1 全体の反応スキーム

$$\beta_{mn} = \frac{a(Cd(OH)_m Cl_n) a(H)^m}{a(Cd) a(Cl)^n} \quad (ただし m+n \leq 4)$$

と表現する。βとFig.1中の平衡定数kとの関係の一例を示すとβ₂₀=k₁・k₂となる。[CdCO₃]錯体の平衡定数K_c、Cd(OH)₂(s)、CdCO₃(s)の各々の溶解度積定数K_{s1}, K_{s2}を

$$K_c = \frac{a(CdCO_3)}{a(Cd) a(CO_3)} \quad K_{s1} = \frac{a(Cd)}{a(H)^2} \quad K_{s2} = a(Cd) a(CO_3)$$

と表現する(電荷の符号は省略する)。a(M)と[M]の間にはa(M)=γ×[M]の関係があり(γは活量係数でイオン強度と電荷の関数である)、これより活量の代わりに実濃度で表した平衡定数を'を付けて示す。カドミウムイオンの濃度[Cd]は、OH⁻との沈澱反応とCO₃²⁻との沈澱反応のいずれが支配するかによって決まり、次式で決定される。

$$[Cd] = \min [K_{s1}' [H]^2, K_{s2}' / [CO_3]] \quad (1)$$

次に[Cd(OH)_mCl_n]=β_{mn}'[Cd][Cl]ⁿ[H]^m, [CdCO₃]=K_c'[Cd][CO₃]と表現できるから、全ての形態のカドミウムの合計[Cdt]は

$$[Cdt] = [Cd] + \sum \sum [Cd(OH)_m Cl_n] + [CdCO_3] \\
 = [Cd] \{ 1 + \sum \sum \beta_{mn}' [Cl]^n [H]^m + K_c' [CO_3] \} \quad (2)$$

と書ける。式(1)と式(2)が浸出水中の溶存全カドミウム濃度を計算する式である。

3 実験方法 実験装置の概略をFig.2に示す。反応容器の材質はアクリルでその内容積は約640mlである。攪はんはスターラーによるが、その回転速度は制御していない。カドミウムはろ紙にかなり吸着

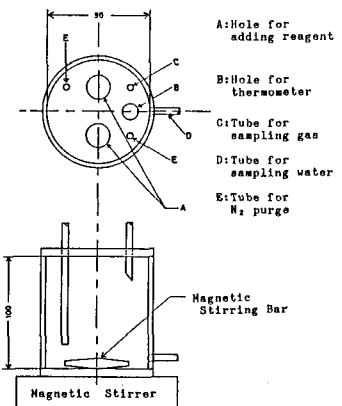


Fig.2 実験装置

するので、遠心管に約40mlを取り遠心分離(12000rpm, 10分間)にかけた後、15mlを分取し6M HCl5mlを加えて原子吸光法により分析した。

4 結果 (a)低Cl⁻濃度のときの結果をFig.3に示す。平衡定数を溶存全カドミウム濃度の実測値と計算値の対数値の二乗誤差の和が最小となるようにSimplex法を用いて決め、それを用いた計算線も同時に示す。実測値と計算線は比較的良い一致をみている。

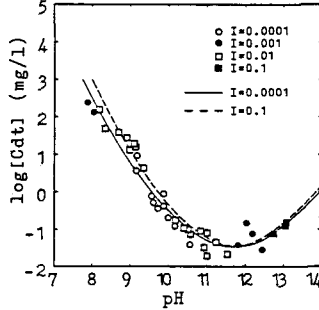


Fig.3 低Cl⁻濃度での[Cdt]の変化

[Cdt]: 溶存全塩素濃度
I: イオン強度
I.C: Inorganic Carbon

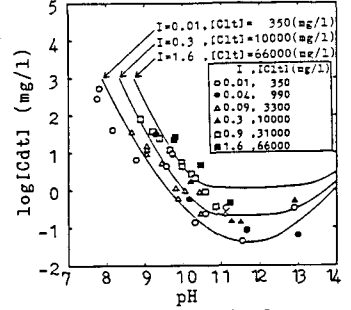


Fig.4 高Cl⁻濃度での[Cdt]の変化

(b)高Cl⁻濃度の時の実験結果と計算線をFig.4に示す。pH12前後のデータが欠けているため計算線の最低濃度の部分がこれで良いのか疑問が残るが、全体としては傾向を良く表している。(c)CO₃²⁻が存在しているときの実験結果と計算線をFig.5に示す。傾向は十分表現している。pH8~10のフラットな部分は[CdCO₃]錯体の存在による。pH11.5付近で下降するのはカドミウムイオンの沈澱反応がCO₃²⁻支配からOH⁻支配に変わったためである。純水系の反応は最終的にはFig.6のように書ける。また得られた平衡定数の値を文献値と比較するとTable 1 のようになる。おおむね文献値の範囲に入っており、得られた平衡定数と仮定した反応には大きな誤りはないと思われる。

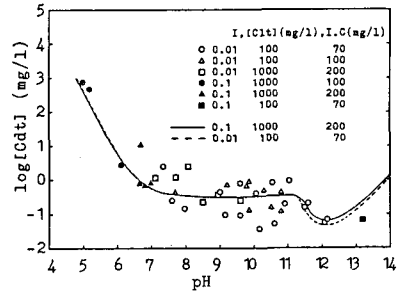


Fig.5 CO₃²⁻が存在している場合の[Cdt]の変化

Table 1 本実験で得た平衡定数の値と文献値との比較

	Experimental values	Values in literatures
β_{10}	9.25×10^{-18}	$2.51 \times 10^{-12} \sim 1.20 \times 10^{-8}$
β_{20}	7.68×10^{-21}	$5.01 \times 10^{-21} \sim 2.88 \times 10^{-19}$
β_{30}	3.43×10^{-33}	$2.43 \times 10^{-32} \sim 2.00 \times 10^{-32}$
β_{01}	38.3	$\sim 1.58 \times 10^7$
β_{21}	2.00×10^{-18}	---
K_c	8.91×10^5	1.05×10^4
K_{s1}	2.53×10^{13}	$2.45 \times 10^{13} \sim 2.09 \times 10^{15}$
K_{s2}	3.16×10^{-12}	$1.82 \times 10^{-14} \sim 6.60 \times 10^{-12}$

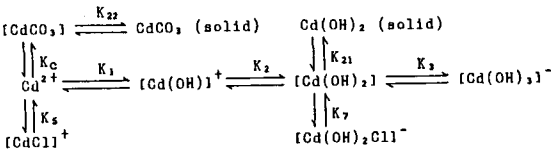


Fig.6 最終の反応スキーム

5 結論 以上のことから溶存全カドミウム濃度の最低値は、OH⁻との溶解度積によりCd²⁺の濃度が支配される領域(おおむねpHが11以上)においては0.03(mg/l)、CO₃²⁻との溶解度積によりCd²⁺の濃度が支配される領域(おおむねpH11以下)においては0.3(mg/l)が予想される。またCO₂分圧P_{CO2}を指標にした溶存全カドミウム濃度の計算結果をFig.7に示す(Bunsen係数=0.88(20°C))。計算によるとCd²⁺がOH⁻に支配されるのはP_{CO2}が1.25×10⁻⁷(atm)以下のときだが、実際の埋立地ではその様な小さな値は有り得ないので埋立地においては溶存全カドミウム濃度はCO₂分圧によりその上限が決まると考えられる。よってCO₂分圧は浸出水中の溶存全カドミウム濃度を知らる上での重要な指標になりうる。

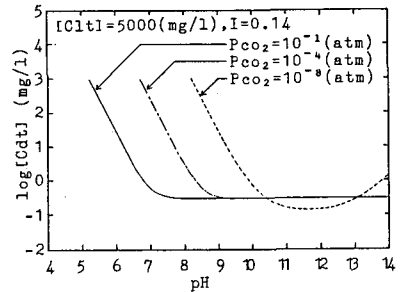


Fig.7 P_{CO2}を指標とした場合の[Cdt]の変化